

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154900

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/38

H01L 21/205

H01L 33/00

H01S 5/323

(21)Application number : 2001-266561

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.03.1991

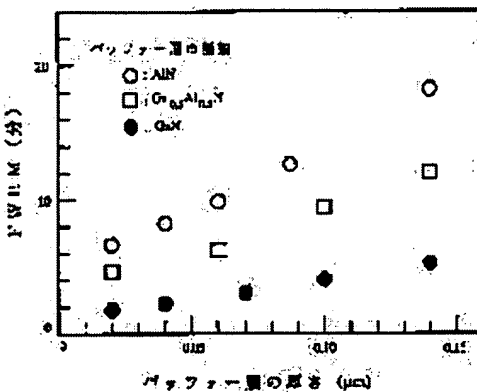
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

(54) METHOD FOR GROWING CRYSTAL OF GALLIUM NITRIDE-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR AND GALLIUM NITRIDE-BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve crystallinity of a gallium nitride-based compound semiconductor grown on a buffer layer, and to stably grow the gallium nitride-based compound semiconductor in a good yield.

SOLUTION: A crystal of the gallium nitride-based compound semiconductor is grown on the buffer layer by a metal organic compound vapor phase growth method. This method for growing the gallium nitride-based compound semiconductor comprises first growing a polycrystalline buffer layer having the formula:  $GaXAl_{1-X}N$  (where, X is  $\geq 0.5$  and  $\leq 1$ ), then raising the temperature to partially crystallize the buffer layer to form a single crystal and growing the gallium nitride-based compound semiconductor containing a carrier in a concentration of  $2 \times 10^{15}$  (example 6) to  $1 \times 10^{19}/cm^2$  (example 8) by using the



partially crystallized buffer layer as a seed crystal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3478287

[Date of registration] 03.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**[Claim(s)]**

[Claim 1] In the approach of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor on a buffer layer by organometallic compound vapor growth general formula  $GaXAl_{1-X}N$  (however, it is the range of  $0.5 \leq X \leq 1$  --) Grow up the buffer layer of the becoming polycrystal, next raise temperature, single-crystal-ize a buffer layer selectively, and this is made into seed crystal. The crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor characterized by growing up the gallium nitride system compound semiconductor which sets carrier concentration to  $2 \times 10^{15}$  to  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ .

[Claim 2] The crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor according to claim 1 characterized by growing up said buffer layer on a gallium nitride system compound semiconductor layer.

[Claim 3] The crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor according to claim 1 characterized by doping Si or Mg during said gallium nitride system compound semiconductor layer growth.

[Claim 4] The crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor according to claim 1 characterized by the thickness of said buffer layer being 0.2 micrometers or less.

[Claim 5] The crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor indicated by claim 1 into which the gallium nitride system compound semiconductor which makes mobility  $8.5\text{--}600 \text{ cm}^2/\text{V}\text{--}\text{sec}$  is grown up.

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the growth approach of the epitaxial layer of a gallium nitride system semiconducting compound which was excellent in especially crystallinity about the approach of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor, on substrates, such as sapphire.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Recently, the blue luminescence device of  $[GaXAl_{1-X}N]$

(however, X is in the range of  $0 \leq X \leq 1$ .)] attracts attention to the gallium nitride system compound semiconductor, for example, a general formula. As an approach of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor, organometallic compound vapor growth (henceforth the "MOCVD method") is known well. This approach is an approach of supplying organometallic compound gas as reactant gas in the reaction container which installed silicon on sapphire, holding crystal growth temperature at an about 900 degrees C - 1100 degrees C elevated temperature, and growing up the epitaxial layer of a compound semiconductor crystal on a substrate. For example, in growing up a GaN epitaxial layer, it uses ammonia gas as V group gas with trimethylgallium as III group gas.

[0003] Thus, in order to use the epitaxial layer of a gallium nitride system compound semiconductor grown up as a luminescence device, it is indispensable to raise crystallinity in the first place.

[0004] Moreover, using the MOCVD method, on silicon on sapphire, directly, it became a pillar-shaped growth pattern six angles, countless irregularity was made, and, as for the front face of a GaN layer, the shape of a 6 angle pyramid and the fault to which the surface morphology gets very bad grew. Making a blue luminescence device using the crystal layer of the very bad semi-conductor of the surface morphology which has countless irregularity in a front face had the dramatically bad yield, and it was almost impossible.

[0005] in order to solve such a problem, before growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor, the method of growing up the buffer layer of AlN on a substrate is proposed -- {-- Appl.Phys.Lett 48, (1986), and 353 -- (-- applied physics Letters [ ] -- 48 volumes, 1986, 353-page), and JP,2-229476,A}. On silicon on sapphire, this approach is low temperature with a growth temperature of 400-900 degrees C, and prepares the buffer layer of AlN whose thickness is 100-500A. According to this approach, there is the description which can improve the crystallinity of a GaN semi-conductor layer and surface morphology by growing up GaN on the AlN layer which is a buffer layer.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the growth conditions of a buffer layer are restricted severely and said approach moreover needs to set thickness as 100-500A and the very thin range strictly, it is difficult to form the buffer layer in homogeneity by fixed thickness all over a silicon-on-sapphire [ of a large area ], for example, silicon on sapphire of about 50mmphi, top. Therefore, by the time it made light emitting diode with the crystallinity still practical difficult [ it / to improve the crystallinity of a gallium nitride system compound

semiconductor and surface morphology which are formed on the buffer layer with a sufficient yield ], semiconductor laser, etc., it did not result, but the further crystalline improvement was required.

[0007] This invention is made in view of such a situation, the place made into the object improves the crystallinity of a gallium nitride system compound semiconductor and surface morphology which are grown up on a buffer layer even on practical use level, a gallium nitride system compound semiconductor is stabilized further, and the growth approach for growing up with a sufficient yield is offered.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of this invention improves the approach of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor, by organometallic compound vapor growth. The approach of this invention grows up the buffer layer of the polycrystal which consists of general formula  $GaXAl_{1-X}N$  (however, it is the range of  $0.5 \leq X \leq 1$ ). Next, temperature up of the substrate is carried out, and the buffer layer is single-crystal-ized selectively, and it is characterized more nearly further than the growth temperature of said buffer layer by growing up a gallium nitride system compound semiconductor at an elevated temperature.

[0009] Furthermore, the crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of claim 2 of this invention is growing up said buffer layer on a gallium nitride system compound semiconductor layer. The growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of claim 3 has doped Si or Mg during said gallium nitride system compound semiconductor layer growth further again. The growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of claim 4 is setting thickness of said buffer layer to 0.2 micrometers or less further again.

[0010] As shown in drawing 4 - drawing 6 , 0.002 micrometers or more of 0.2 micrometers or less of said buffer layer thickness are preferably adjusted to the range of 0.01-0.2 micrometers still more preferably. When the thickness is thinner than 0.002 micrometers and thicker than 0.2 micrometers, it is in the inclination for the surface morphology of the crystal of the gallium nitride system compound semiconductor formed on a buffer layer to worsen.

[0011] moreover, the growth temperature of said buffer layer -- 200 degrees C or more 900 degrees C or less -- desirable -- 400-800 degrees C -- range adjustment is carried out. If lower than 200 degrees C, it will be hard to form a buffer layer, and

when higher than 900 degrees C, a buffer layer is in the inclination to become a single crystal and to stop achieving the operation as a buffer layer mentioned later.

[0012]

[Function] GaXA11-XN is made into a buffer layer at drawing 1, the sectional view showing the structure of the epitaxial wafer at the time of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor on it is shown, and the sectional view showing the structure of the epitaxial wafer at the time of growing up the crystal the same and same on it is shown by making AlN into a buffer layer at drawing 2. Compared with the conventional buffer layer, since the tolerance of thickness is large, the buffer layer of this invention can grow a buffer layer and a gallium nitride system compound semiconductor crystal with a sufficient yield.

[0013] By the way, the method of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor by making AlN into a buffer layer Thin Solid Films.163, (1988), 415 (SHIIN solid films 163 volumes) Although stated to 415 pages and Appl.Phys.Lett 48, (1986), 353 (applied physics Letters 48 volumes, 1986, 353 pages), etc. in detail in 1988 They are the following contents when an operation of the buffer layer indicated by those reference is described briefly.

[0014] AlN grown up at low temperature (about 600 degrees C) is a polycrystal layer, and in case it raises temperature even to about 1000 degrees C in order for this buffer layer to grow up GaN, a layer single-crystal-izes it selectively. When the part single-crystal-ized selectively grows up GaN at 1000 degrees C, it serves as seed crystal to which bearing was equal, a GaN crystal grows from the seed crystal, and a uniform GaN single crystal layer can be grown up. Since silicon on sapphire itself serves as seed crystal when there is no buffer layer, bearing is the content that the crystal of the hexagonal prism of GaN which varied greatly will grow.

[0015] It is GaXA11-XN ( $0.5 \leq X \leq 1$ ) like this invention. It is considered in the conventional AlN that the case where it forms as a buffer layer is as follows as compared with the case where it considers as a buffer layer.

[0016] When the case where GaN of  $X = 1$  is formed as a buffer layer is considered first, the melting point of GaN is 1100 degrees C, and the melting point of AlN is 1700 degrees C. For this reason, if the buffer layer of GaN is formed at 600 degrees C, the buffer layer of polycrystal will grow. Next, in order to grow up the epitaxial layer of GaN on the GaN buffer layer of this polycrystal, when temperature is raised to 1000 degrees C, the buffer layer of GaN will be single-crystal-ized selectively, and it will act as seed crystal for GaN epitaxial layers like the case where AlN is made into a buffer layer.

[0017] And since the \*\* melting point is lower than the case where AlN is formed as

a buffer layer, while going up temperature, it is [single-crystal-] easy to make easily. For this reason, even if it thickens buffer layer thickness, the effectiveness as a buffer layer is expectable.

\*\* Since a buffer layer is GaN, when growing up the epitaxial layer of GaN on it, since the same ingredient is grown up on the same ingredient, crystalline improvement can be expected. It is thought that there is an advantage of \*\*.

[0018] in order to check the above thing -- AlN and Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub> -- three kinds of buffer layers of N and GaN are formed on silicon on sapphire at 600 degrees C, respectively, and drawing which asked for the relation between the mesial magnitude width (FWHM:full width at half-maximum) of the double crystal X-ray rocking curve of a GaN epitaxial layer at the time of growing up a GaN epitaxial layer by the thickness of 4 micrometers by 1000 degrees C on it and the thickness of a buffer layer is expressed to drawing 3. Crystallinity of FWHM is so good that it is small.

[0019] As shown in drawing 3, what was made into the buffer layer of GaN and Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N has good crystallinity in the thickness range of a large buffer layer, and shows the property which was extremely excellent as compared with the buffer layer of the conventional AlN.

[0020] The thickness of the GaN buffer layer formed on silicon on sapphire is changed into drawing 4 - drawing 7, and microphotography drawing showing the crystal structure of the front face of a GaN epitaxial layer at the time of growing up 4 micrometers of epitaxial layers of GaN on it further is shown. In order, buffer layer thickness is 0.002 micrometers, 0.07 micrometers, 0.20 micrometers, and 0 micrometer (with no buffer layer) from drawing 4 to drawing 7.

[0021] When there is no buffer layer so that it may understand, even if it sees these drawings, as drawing 7 shows, a pillar-shaped crystal appears six angles in a front face. Although based also on the conditions at the time of forming a buffer layer, there is an inclination for a front face to become mirror plane homogeneity as a buffer layer is formed. However, when a buffer layer is too thick, it is in the inclination for a surface condition (surface morphology) to worsen. Therefore, desirable buffer layer thickness is for 0.01 to 0.2 micrometers.

[0022] Moreover, as long as the buffer layer by the crystal growth approach of this invention is a layer which has the epitaxial layer of not only a silicon-on-sapphire top but a gallium nitride system compound semiconductor, it may be formed in any layer. For example, a buffer layer can be formed on said n mold GaN epitaxial layer and a p mold GaN epitaxial layer can also be grown up on the buffer layer to form the epitaxial layer of the p mold GaN with which Mg which is p mold impurity was

doped on an n mold GaN epitaxial layer.

[0023]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. However, the example shown below does not illustrate the approach for materializing the technical thought of this invention, and the approach of this invention does not specify growth conditions, the class of organometallic compound gas, the material of construction, etc. as the following. The growth approach of this invention can add various modification in a claim.

[0024] Crystal growth of a gallium nitride system compound semiconductor was performed using the equipment shown in drawing 8 .

[Example 1] The epitaxial layer of GaN was grown up into silicon on sapphire by 4-micrometer thickness at the following process.

\*\* Carry the silicon on sapphire of washed 2 inch phi on a susceptor 2.

\*\* Permute the interior by H<sub>2</sub> further after exhausting the air in the reaction container 1 made from stainless steel with the exhaust air pump 6.

\*\* Heat a susceptor 2 to 1060 degrees C at a heater 3, supplying H<sub>2</sub> gas in the reaction container 1 after that from the reactant gas injection pipe 4 and the subinjection pipe 5 of the reaction container 1 upper part.

\*\* Hold this condition for 10 minutes and remove the oxide film on the front face of silicon on sapphire.

\*\* Next, lower the temperature of a susceptor 2 to 500 degrees C, and put until temperature is stabilized.

\*\* Supply the mixed gas of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from the subinjection pipe 5 continuously, and supply the mixed gas of ammonia gas and H<sub>2</sub> gas from the reactant gas injection pipe 4. The flow rate of the ammonia gas which supplies the flow rate of H<sub>2</sub> gas supplied from the subinjection pipe 5 and N<sub>2</sub> gas from a part for /and the 10l. reactant gas injection pipe 4, respectively considers the flow rate of a part for 4l./, and H<sub>2</sub> gas as a part for 1l./, and it waits for it until the temperature of a susceptor 2 is stabilized at 500 degrees C in this condition.

\*\* in order to form a buffer layer after that -- the reactant gas injection pipe 4 to ammonia gas, and H<sub>2</sub> gas -- in addition, pass TMG (trimethylgallium) gas for 1 minute by part for 2.7x10<sup>-five</sup>-mol/.

\*\* Next stop only TMG gas and stop growth of a buffer layer. The buffer layer of 0.02 micrometers of thickness can be formed here. The gas of further others raises the temperature of a susceptor 2 to 1000 degrees C with a sink.

\*\* the reactant gas injection pipe 4 after the temperature of a susceptor 2 rises to 1020 degrees C to ammonia gas, and H<sub>2</sub> gas -- in addition, TMG gas -- 5.4x10<sup>-5</sup> a



mol -- it supplies for 60 minutes by the flow rate for /, and a GaN epitaxial layer is grown up by 4.0-micrometer thickness.

In the meantime, supplying H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gas from the subinjection pipe 5 is always continued on condition that the above-mentioned, and the inside of a reaction container is made not to be polluted with reactant gas. Moreover, a susceptor 2 makes it rotate by 5rpm by the motor 7 so that a crystal may grow up to be homogeneity. In addition, although it is natural, while supplying gas, the gas currently supplied is emitted to the exterior from piping of the exhaust air pump 6, and the branched exhaust pipe 8. As mentioned above, the GaN buffer layer of 0.02 micrometers of thickness was grown up on silicon on sapphire, and the 4-micrometer GaN epitaxial layer was grown up on it.

[0025] In the process which forms the buffer layer of [example 1 of comparison] \*\*, the 4-micrometer GaN epitaxial layer was grown up on the AlN buffer layer like the example 1 except forming the buffer layer of AlN by 0.02-micrometer thickness. In addition, when forming an AlN buffer layer, in addition to ammonia gas and H<sub>2</sub> gas, in \*\*, TMA (trimethylaluminum) was passed for 1 minute by part for 2.7x10<sup>-5</sup>-mol/from the reactant gas injection pipe 4.

[0026] Hole measurement after growth is performed at a room temperature, it asks for the carrier concentration and mobility of the GaN epitaxial layer by this invention, and the GaN epitaxial layer by the example 1 of a comparison, respectively, and drawing showing the field interior division cloth of the carrier concentration by the result and mobility is shown in drawing 9 and drawing 10 . - shows drawing 10 and carrier concentration and this invention shows mobility for drawing 9 and the example of a comparison by O.

[0027] When growing up the crystal of a non dope, it expresses that crystallinity is so good that carrier concentration is small and mobility is moreover large, and high impurity concentration is small.

[0028] As shown in drawing 9 , as for GaN by this invention, carrier concentration shows a value with very as sufficient 4x10<sup>16</sup>-/cm<sup>3</sup> and mobility as 600cm<sup>2</sup>/V-sec. On the other hand, carrier concentration was [ 1x10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup> and the mobility of the example 1 of a comparison which made AlN the buffer layer ] about 90cm<sup>2</sup>/V-sec.

[0029] In the process which forms the buffer layer of [example 2] \*\*, the buffer layer of Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N was formed by 0.02-micrometer thickness, and the GaN epitaxial layer was grown up on the buffer layer like the example 1 except not considering a buffer layer and a gallium nitride system compound semiconductor as the same presentation. In addition, when forming a buffer layer, from the reactant gas injection pipe 4, in addition to ammonia gas and H<sub>2</sub> gas, TMG was

passed by part for  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/l, and TMA was passed for 0.5 minutes by part for  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/l, respectively. As this GaN epitaxial layer was also shown in drawing 3, the outstanding X-ray rocking curve was shown, and the surface morphology by microscope observation was that to which an example 1, equivalent and carrier concentration, and mobility are located in the medium of an example 1 and the example 1 of a comparison.

[0030] In [example 3] \*\*, made growth temperature of a buffer layer into 600 degrees C, and changed the gas stream time amount of \*\* in 2.5 minutes, and thickness of a buffer layer was set to 0.05 micrometers, and also the GaN epitaxial layer was grown up like the example 1. This GaN epitaxial layer also showed 3 minutes and the outstanding crystallinity, and an example 1, an EQC, and its mesial magnitude width of an X-ray rocking curve were [ surface morphology ] equivalent to the example 1 also with carrier concentration and mobility.

[0031] Growth temperature of a buffer layer was made into 800 degrees C in [example 4] \*\*, and also the GaN epitaxial layer was grown up like the example 1. This GaN epitaxial layer also showed 3 minutes and the outstanding crystallinity, and an example 1, an EQC, and its mesial magnitude width of an X-ray rocking curve were [ surface morphology ] equivalent to the example 1 also with carrier concentration and mobility.

[0032] In the process which forms the buffer layer of [example 5] \*\* on the same conditions as an example 2 Form the buffer layer of Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N by 0.02-micrometer thickness, and it sets to \*\*. From the reactant gas injection pipe 4, in addition to ammonia gas and H<sub>2</sub> gas, supply TMA gas by part for  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/l, and TMG gas is supplied for 60 minutes by  $2.7 \times 10^{-5}$  mol the flow rate for /. A Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N epitaxial layer is grown up by 4.0-micrometer thickness, and also the 4-micrometer Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N epitaxial layer was grown up on it with the Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N buffer layer of 0.02 micrometers of thickness on silicon on sapphire like the example 1. This Ga<sub>0.5</sub>aluminum<sub>0.5</sub>N epitaxial layer of surface morphology was also equivalent to the example 1.

[0033] In [example 6] \*\*, in addition to ammonia gas, H<sub>2</sub> gas, and TMG gas, Mg which is the impurity of p mold with a sink about Cp<sub>2</sub>Mg (bis(cyclopentadienyl) magnesium) gas at a GaN epitaxial layer was doped, and the p mold GaN epitaxial layer was grown up by 4.0-micrometer thickness. The p mold GaN epitaxial layer of 4.0 micrometers of thickness which doped the GaN buffer layer of 0.02 micrometers of thickness on silicon on sapphire, and doped Mg  $10^{20}$ /cm<sup>3</sup> on it as mentioned above was grown up. This p mold GaN epitaxial layer is also equivalent to an example 1, and, as for surface morphology, showed p mold property for the first

time with  $2.0 \times 10^{15}$ /of carrier concentration  $\text{cm}^{-3}$ , mobility of  $9.4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ , and a gallium nitride system compound semiconductor. This shows that the crystallinity of this epitaxial layer is dramatically excellent.

[0034] On the GaN epitaxial layer of 4 micrometers of thickness obtained in the [example 7] example 1, the p mold GaN epitaxial layer of 4.0 micrometers of thickness which doped Mg  $10^{20} / \text{cm}^3$  the GaN buffer layer of 0.02 micrometers of thickness and on it like the example 6 was grown up. This p mold GaN epitaxial layer is also equivalent to an example 1, and, as for surface morphology, showed p mold property. [ as well as  $3.5 \times 10^{15}$ /of carrier concentration  $\text{cm}^{-3}$ , and mobility of  $8.5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  ]

[0035] Si which is the impurity of n mold with a sink about silane ( $\text{SiH}_4$ ) gas at a GaN epitaxial layer was doped, and it was made to grow up by 4.0-micrometer thickness in [example 8] \*\* in addition to ammonia gas,  $\text{H}_2$  gas, and TMG gas. The n mold GaN epitaxial layer of 4 micrometers of thickness which doped the GaN buffer layer of 0.02 micrometers of thickness on silicon on sapphire, and doped Si about  $10^{20} / \text{cm}^3$  on it as mentioned above was grown up. This n mold GaN epitaxial layer is also equivalent to an example 1, and, as for surface morphology, showed  $1.0 \times 10^{19}$ /of carrier concentration  $\text{cm}^{-3}$ , and very high carrier concentration.

[0036] [Example 2 of a comparison] Except forming the buffer layer of AlN by 0.02-micrometer thickness, Si was doped like the example 8 and the 4 more-micrometer n mold GaN epitaxial layer was grown up on the AlN buffer layer formed on silicon on sapphire. It is thought that the carrier concentration whose n mold GaN epitaxial layer of this is  $5.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  and whose carrier concentration is about one example of a comparison is not obtained, but is compensated with an impurity, and is low.

[0037]

[Effect of the Invention] As explained above, it is  $\text{GaXAl}_{1-X}\text{N}$  ( $0.5 \leq X \leq 1$ ). By forming in a buffer layer, the crystallinity of the gallium nitride system compound semiconductor grown up on it improves by leaps and bounds. Especially the crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of this invention specifies the value of X of  $\text{GaXAl}_{1-X}\text{N}$  which is a buffer layer as the range of  $0.5 \leq X \leq 1$ , and is characterized by growing up a buffer layer further within the reaction container into which a gallium nitride system compound semiconductor is grown up. By pinpointing the range of X of a buffer layer in the range of  $0.5 \leq X \leq 1$ , the crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of this invention can improve FWHM remarkably rather than the gallium nitride system compound semiconductor which uses the

conventional AlN for a buffer layer, as shown in drawing 3 . FWHM is a parameter which shows crystallinity. therefore, the thing for which the approach of this invention grows up a buffer layer and a gallium nitride system compound semiconductor within the same reaction container -- in addition, the extremely excellent features most important for the approach of growing up the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor that crystallinity is remarkably improvable are realized by pinpointing the range of X in  $0.5 \leq X \leq 1$ . Carrier concentration and mobility are also the parameters which show crystallinity. When growing up the crystal of a non dope, it expresses that crystallinity is so good that carrier concentration is small and mobility is moreover large, and high impurity concentration is small. As the gallium nitride system compound semiconductor made as an experiment in the example 1 of this invention is shown in drawing 9 , in hole measurement of a crystal, carrier concentration shows the extremely excellent value of  $4 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ , and mobility of  $600 \text{ cm}^2 / \text{V-sec}$ . This value is a value which was excellent by leaps and bounds in the gallium nitride system compound semiconductor crystal. Carrier concentration is [  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  and the mobility of the gallium nitride system compound semiconductor incidentally manufactured by the conventional approach of making AlN a buffer layer ] about  $90 \text{ cm}^2 / \text{V-sec}$ . Carrier concentration is excellent and the gallium nitride system compound semiconductor which carried out crystal growth by the approach of this invention is excellent in mobility also about 7 times 100 or more times. Furthermore, when the crystal growth approach of the gallium nitride system compound semiconductor of this invention forms a buffer layer, processing of what also shows [ the GaN epitaxial layer which doped Mg grown up on it ] p mold nothing. This is the first thing and completely shows how the crystallinity of the gallium nitride system compound semiconductor grown up by the approach of this invention is excellent. Moreover, the n mold GaN which doped Si grown up on the buffer layer also shows very high carrier concentration as compared with what made AlN the buffer layer. Compared with the conventional AlN buffer layer, the conditions for growing up a buffer layer by the approach of this invention are loose further again. That is, the crystallinity of the gallium nitride system compound semiconductor layer grown up on it is good in the range where the thickness of a buffer layer is large. For this reason, it excels in the mass production nature at the time of forming a light emitting device. Thus, by using the technique of this invention, the application has a very large thing towards utilization to semiconductor laser not to mention blue light emitting diode using the crystal of a gallium nitride system compound semiconductor.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view showing the structure of the epitaxial wafer by the crystal growth approach of this invention

[Drawing 2] The outline sectional view showing the structure of the epitaxial wafer by the conventional crystal growth approach

[Drawing 3] Drawing showing the relation between the mesial magnitude width (FWHM) of the double crystal X-ray rocking curve of a GaN epitaxial layer, and the thickness of a buffer layer

[Drawing 4] Microphotography drawing showing the structure of the crystal of a GaN epitaxial layer

[Drawing 5] Microphotography drawing showing the structure of the crystal of a GaN epitaxial layer

[Drawing 6] Microphotography drawing showing the structure of the crystal of a GaN epitaxial layer

[Drawing 7] Microphotography drawing showing the structure of the crystal of a GaN epitaxial layer

[Drawing 8] The partial outline sectional view of the equipment used for this invention

[Drawing 9] Drawing showing the field interior division cloth of the carrier concentration by the hole measurement result of the GaN crystal by the approach of this invention, and mobility

[Drawing 10] Drawing showing the field interior division cloth of the carrier concentration by the hole measurement result of the GaN crystal by the conventional approach, and mobility

[Description of Notations]

- 1 -- Reaction container
- 2 -- Susceptor
- 3 -- Heater
- 4 -- Reactant gas injection pipe
- 5 -- Subinjection pipe
- 6 -- Exhaust air pump
- 7 -- Motor
- 8 -- Exhaust pipe

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154900

(P2002-154900A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト <sup>*</sup> (参考)
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 4 G 0 7 7
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 1
33/00		33/00	C 5 F 0 4 5
H 0 1 S 5/323	6 1 0	H 0 1 S 5/323	6 1 0 5 F 0 7 3

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-266561(P2001-266561)  
(62) 分割の表示 特願平7-152676の分割  
(22) 出願日 平成3年3月27日 (1991.3.27)

(71) 出願人 000226057  
日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
(72) 発明者 中村 修二  
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内  
(74) 代理人 100074354  
弁理士 豊栖 康弘 (外1名)

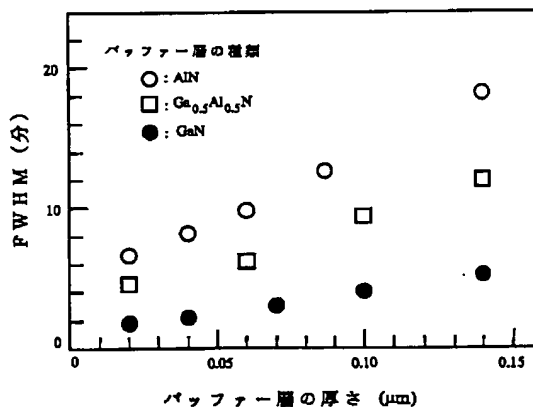
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法と窒化ガリウム系化合物半導体

(57) 【要約】

【課題】 バッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を改善する。窒化ガリウム系化合物半導体を安定して、歩留よく成長させる。

【解決手段】 有機金属化合物気相成長法により、バッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる。この方法は、一般式  $Ga_xAl_{1-x}N$  (但し  $0.5 \leq x \leq 1$  の範囲である。) よりなる多結晶のバッファ層を成長させ、次に温度を上げてバッファ層を部分的に単結晶化し、これを種結晶として、キャリア濃度を  $2 \times 10^{15}$  (実施例6)  $\sim 1 \times 10^{19} / cm^2$  (実施例8) とする窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属化合物気相成長法により、バッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法において、

一般式  $Ga_x Al_{1-x} N$  (但し  $0.5 \leq X \leq 1$  の範囲である。) よりなる多結晶のバッファ層を成長させ、次に温度を上げてバッファ層を部分的に単結晶化し、これを種結晶として、キャリア濃度を  $2 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{19} / cm^2$  とする窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 前記バッファ層を窒化ガリウム系化合物半導体層の上に成長させることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層成長中に Si または Mg をドーピングすることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 前記バッファ層の膜厚が  $0.2 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項5】 移動度を  $8.5 \sim 600 cm^2 / V \cdot sec$  とする窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1に記載される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサファイア等の基板上に、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法に関し、特に結晶性の優れた窒化ガリウム系半導体化合物のエピタキシャル層の成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】 最近、窒化ガリウム系化合物半導体、例えば、一般式が  $[Ga_x Al_{1-x} N]$  (但し、 $X$  は  $0 \leq X \leq 1$  の範囲にある。) の青色発光デバイスが注目されている。窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法 (以下、「MOCVD法」という。) がよく知られている。この方法はサファイア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ  $900^\circ C \sim 1100^\circ C$  の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えば GaN エピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V族ガスとしてアンモニアガスとを使用する。

【0003】 このようにして成長させた窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を発光デバイスとして用いるためには、第一に結晶性を向上させることが不可欠である。

【0004】 また、MOCVD法を用いてサファイア基板上に直接成長された、例えば GaN 層の表面は、六角ピラミッド状、ないしは六角柱状の成長パターンとなって無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジーの極めて悪い半導体の結晶層を使用して青色発光デバイスを作成することは、非常に歩留が悪く、ほとんど不可能であった。

【0005】 このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上に AlN のバッファ層を成長させる方法が提案されている (Appl. Phys. Lett. 48, (1986), 353, (アブライド フィジックス レターズ 48巻、1986年、353頁)、および特開平2-229476号公報)。この方法は、サファイア基板上に、成長温度  $400 \sim 900^\circ C$  の低温で、膜厚が  $100 \sim 500$  オングストロームの AlN のバッファ層を設けるものである。この方法によれば、バッファ層である AlN 層上に GaN を成長させることによって、GaN 半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を  $100 \sim 500$  オングストロームと非常に薄い範囲に厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば約  $50 mm \phi$  のサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。したがって、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留よく改善することが困難であり、またその結晶性は未だ実用的な発光ダイオード、半導体レーザー等を作るまでには至っておらず、さらなる結晶性の向上が必要であった。

【0007】 本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、バッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを実用レベルにまで改善し、さらに窒化ガリウム系化合物半導体が安定して、歩留よく成長できるための成長方法を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、有機金属化合物気相成長法により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法を改良したものである。本発明の方法は、一般式  $Ga_x Al_{1-x} N$  (但し  $0.5 \leq X \leq 1$  の範囲である。) よりなる多結晶のバッファ層を成長させる。次に基板を昇温させてそのバッファ層を部分的に単結晶化し、さらに前記バッファ層の成長温度よりも高温で、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴としている。

【0009】さらに、本発明の請求項2の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、前記バッファ層を窒化ガリウム系化合物半導体層の上に成長させている。さらにまた、請求項3の窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は、前記窒化ガリウム系化合物半導体層成長中にSi又はMgをドーピングしている。さらにまた、請求項4の窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は、前記バッファ層の膜厚を0.2μm以下としている。

【0010】前記バッファ層の厚さは、図4～図6に示すように、好ましくは0.002μm以上、0.2μm以下、さらに好ましくは0.01～0.2μmの範囲に調整する。その厚さが0.002μmより薄く、また、0.2μmより厚いと、バッファ層の上に形成される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面モフォロジーが悪くなる傾向にある。

【0011】また前記バッファ層の成長温度は200℃以上900℃以下、好ましくは400～800℃の範囲調整する。200℃より低いと、バッファ層が形成しにくく、また900℃より高いと、バッファ層が単結晶となってしまう、後述するバッファ層としての作用を果たさなくなる傾向にある。

【0012】

【作用】図1に $Ga_xAl_{1-x}N$ をバッファ層として、その上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハの構造を表す断面図を示し、図2にAlNをバッファ層として、同じくその上に、同じ結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハの構造を表す断面図を示す。本発明のバッファ層は従来のバッファ層に比べて、厚さの許容範囲が大きいため、歩留良くバッファ層および窒化ガリウム系化合物半導体結晶が成長できる。

【0013】ところでAlNをバッファ層として窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法は、Thin Solid Films, 163, (1988), 415 (シン ソリッド フィルムズ 163巻、1988年、415頁)、およびAppl. Phys. Lett. 48, (1986), 353 (アプライド フィジックス レターズ 48巻、1986年、353頁)等に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されているバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。

【0014】低温(約600℃)で成長させるAlNは多結晶層であり、このバッファ層を例えばGa<sub>0.5</sub>Nを成長させるために約1000℃にまで温度を上げる際、層が部分的に単結晶化する。部分的に単結晶化した部分が、1000℃でGa<sub>0.5</sub>Nを成長させる時に方位の揃った種結晶となり、その種結晶からGa<sub>0.5</sub>N結晶が成長し、均一なGa<sub>0.5</sub>N単結晶層が成長できる。バッファ層がないときはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらついたGa<sub>0.5</sub>Nの六角柱の結晶が成長してしまうという内容である。

【0015】本発明のように $Ga_xAl_{1-x}N$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) をバッファ層として形成した場合を従来のAlNをバッファ層とした場合と比較すると、以下のようになると考えられる。

【0016】まずバッファ層として、例えば $x=1$ のGa<sub>0.5</sub>Nを形成する場合を考えると、Ga<sub>0.5</sub>Nの融点は1100℃であり、AlNの融点は1700℃である。このため600℃でGa<sub>0.5</sub>Nのバッファ層を形成すると、多結晶のバッファ層が成長する。次にこの多結晶のGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層の上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を成長するため1000℃まで温度を上げると、Ga<sub>0.5</sub>Nのバッファ層は部分的に単結晶化し、AlNをバッファ層とした場合と同様に、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層用の種結晶として作用することになる。

【0017】しかもAlNをバッファ層として形成した場合よりも、

① 融点が低いので温度を上昇しているときに容易に単結晶化しやすい。このため、バッファ層の厚さを厚くしても、バッファ層としての効果が期待できる。

② バッファ層がGa<sub>0.5</sub>Nなので、その上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を成長する場合、同一材料の上に同一材料を成長するため結晶性の向上が期待できる。等の利点があると考えられる。

【0018】以上のことを確認するため、AlN、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N、Ga<sub>0.5</sub>Nの3種類のバッファ層を600℃でそれぞれサファイア基板上に形成し、その上に1000℃でGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を4μmの厚さで成長させた場合の、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層のダブルクリスタルX線ロッキングカーブの半値巾(FWHM: full width at half-maximum)とバッファ層の膜厚との関係を求めた図を図3に表す。FWHMは小さいほど結晶性がよい。

【0019】図3に示すように、Ga<sub>0.5</sub>N、およびGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nのバッファ層としたものは、広いバッファ層の膜厚範囲で結晶性がよく、従来のAlNのバッファ層に比較して極めて優れた特性を示している。

【0020】図4～図7に、サファイア基板上に形成するGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層の膜厚を変え、さらにその上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を4μm成長させた場合の、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の表面の結晶構造を表す顕微鏡写真図を示す。図4から図7まで順に、バッファ層厚さは0.002μm、0.07μm、0.20μm、0μm(バッファ層無し)である。

【0021】これらの図を見ても分かるように、バッファ層がない場合は、図7が示すように表面に六角柱状の結晶が現れる。バッファ層を形成する際の条件にもよるが、バッファ層を形成するにしたがって表面が鏡面均一になる傾向がある。しかしバッファ層が厚すぎると、表面の状態(表面モフォロジー)が悪くなる傾向にある。

したがって好ましいバッファ層の厚さは0.01μmか



ら0.2  $\mu\text{m}$ の間である。

【0022】また本発明の結晶成長方法によるバッファ層は、サファイア基板上だけでなく窒化ガリウム系化合物半導体のエビタキシャル層を有する層であれば、どの層に形成してもよい。例えばn型Ga Nエビタキシャル層の上に、p型不純物であるMgがドーピングされたp型Ga Nのエビタキシャル層を形成したい場合、前記n型Ga Nエビタキシャル層の上にバッファ層を形成し、そのバッファ層の上にp型Ga Nエビタキシャル層を成長させることもできる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガスの種類、使用材料等を下記のものに特定するものではない。この発明の成長方法は、特許請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0024】図8に示す装置を用いて窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長を行った。

【実施例1】下記の工程でサファイア基板にGa Nのエビタキシャル層を4  $\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

① 洗浄された2インチφのサファイア基板をサセプター2の上に載せる。

② ステンレス製の反応容器1内の空気を、排気ポンプ6で排気した後、さらに内部をH<sub>2</sub>で置換する。

③ その後、H<sub>2</sub>ガスを反応ガス噴射管4と、反応容器1上部の副噴射管5とから、反応容器1内に供給しながら、サセプター2をヒーター3によって1060℃まで加熱する。

④ この状態を10分間保持し、サファイア基板表面の酸化膜を除去する。

⑤ 次にサセプター2の温度を500℃まで下げて、温度が安定するまで静置する。

⑥ 続いて副噴射管5からH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを供給し、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスの混合ガスを供給する。副噴射管5から供給するH<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスの流量はそれぞれ10リットル/分、反応ガス噴射管4から供給するアンモニアガスの流量は4リットル/分、H<sub>2</sub>ガスの流量は1リットル/分とし、この状態でサセプター2の温度が500℃に安定するまで待つ。

⑦ その後、バッファ層を形成するため、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMG（トリメチルガリウム）ガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分で1分間流す。

⑧ 次にTMGガスのみを止めて、バッファ層の成長を止める。ここで膜厚0.02  $\mu\text{m}$ のバッファ層が形成できる。さらに他のガスを流しながらサセプター2の温度を1000℃まで上昇させる。

⑨ サセプター2の温度が1020℃まで上昇した後、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMGガスを5.4×10<sup>-5</sup>モル/分の流量で60分間供給して、Ga Nエビタキシャル層を、4.0  $\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

この間、副噴射管5から常にH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>ガスを前述の条件で供給し続け、反応ガスで反応容器内が汚染されないようにしている。またサセプター2は均一に結晶が成長するように、モーター7で5rpmで回転させる。なお当然のことではあるが、ガスを供給している間、排気ポンプ6の配管と分岐した排気管8から、供給しているガスを外部へ放出している。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02  $\mu\text{m}$ のGa Nバッファ層、その上に4  $\mu\text{m}$ のGa Nエビタキシャル層を成長させた。

【0025】[比較例1] ⑦のバッファ層を形成する工程において、Al Nのバッファ層を0.02  $\mu\text{m}$ の膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にして、Al Nバッファ層の上に4  $\mu\text{m}$ のGa Nエビタキシャル層を成長させた。なおAl Nバッファ層を形成する際、⑦において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMA（トリメチルアルミニウム）を2.7×10<sup>-5</sup>モル/分で1分間流した。

【0026】成長後ホール測定を室温で行い、本発明によるGa Nエビタキシャル層と、比較例1によるGa Nエビタキシャル層の、キャリア濃度と移動度をそれぞれ求め、その結果によるキャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図を、図9および図10に示す。本発明は図9、比較例は図10、キャリア濃度は●、移動度は○で示している。

【0027】ノンドープの結晶を成長させた場合は、キャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良く、また不純物濃度が小さいことを表す。

【0028】本発明によるGa Nは、図9に示すようにキャリア濃度が4×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度が600 cm<sup>2</sup>/V·secと非常によい値を示す。一方、Al Nをバッファ層とした比較例1は、キャリア濃度が1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、および移動度が約90 cm<sup>2</sup>/V·secであった。

【0029】[実施例2] ⑦のバッファ層を形成する工程において、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nのバッファ層を、0.02  $\mu\text{m}$ の膜厚で形成して、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体とを同一組成としない以外は、実施例1と同様にして、バッファ層の上にGa Nエビタキシャル層を成長した。なおバッファ層を形成する際、反応ガス噴射管4からアンモニアガスと、H<sub>2</sub>ガスに加えて、TMGを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分、TMAを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分でそれぞれ0.5分間流した。このGa Nエビタキシャル層も図3に示すように、優れたX線ロックアップカーブを示し、また顕微鏡観察による表面モフォロジーは実施例1と同等、キャリア濃度および移動度は、実施例1と比較例1との中間に位置するもの

であった。

【0030】[実施例3] ⑥においてバッファ層の成長温度を600℃とし、⑦のガス流時間を2.5分間に変えて、バッファ層の膜厚を0.05μmとする他は、実施例1と同様にして、GaNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロックアップカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度も実施例1と同等であった。

【0031】[実施例4] ⑥においてバッファ層の成長温度を800℃とする他は、実施例1と同様にして、GaNエピタキシャル層を成長した。このGaNエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロックアップカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度も実施例1と同等であった。

【0032】[実施例5] ⑦のバッファ層を形成する工程において、実施例2と同様の条件で、Ga<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Nのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成し、⑨において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMAガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分、TMGガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分の流量で60分間供給して、Ga<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Nエピタキシャル層を4.0μmの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして、サファイア基板上に、膜厚0.02μmのGa<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Nバッファ層と、その上に4μmのGa<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。このGa<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であった。

【0033】[実施例6] ⑨において、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガス、およびTMGガスに加えて、Cr<sub>2</sub>Mg (ビスシクロペンタジエニルマグネシウム) ガスを流しながら、GaNエピタキシャル層にp型の不純物であるMgをドーピングして、p型GaNエピタキシャル層を4.0μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGaNバッファ層、その上にMgを10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドーピングした膜厚4.0μmのp型GaNエピタキシャル層を成長させた。このp型GaNエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度2.0×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度9.4cm<sup>2</sup>/V·secと窒化ガリウム系化合物半導体では、初めてp型特性を示した。このことは、このエピタキシャル層の結晶性が非常に優れていることを示している。

【0034】[実施例7] 実施例1で得た膜厚4μmのGaNエピタキシャル層の上に、実施例6と同様にして、膜厚0.02μmのGaNバッファ層、その上にMgを10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドーピングした膜厚4.0μmのp型GaNエピタキシャル層を成長させた。このp型GaNエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度3.5×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度

8.5cm<sup>2</sup>/V·secと同じくp型特性を示した。

【0035】[実施例8] ⑨において、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガス、およびTMGガスに加えて、シラン(SiH<sub>4</sub>)ガスを流しながら、GaNエピタキシャル層にn型の不純物であるSiをドーピングして、4.0μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGaNバッファ層、その上に、Siを約10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドーピングした膜厚4μmのn型GaNエピタキシャル層を成長させた。このn型GaNエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度1.0×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>と非常に高いキャリア濃度を示した。

【0036】[比較例2] AlNのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成する以外は、実施例8と同様にSiをドーピングして、サファイア基板上に形成したAlNバッファ層の上に、さらに4μmのn型GaNエピタキシャル層を成長させた。このn型GaNエピタキシャル層は、キャリア濃度が5.0×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>であり、比較例1程のキャリア濃度は得られず、不純物により補償されて低くなっていると考えられる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N (0.5≤X≤1) をバッファ層に形成することによって、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が、飛躍的に向上する。特に、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、バッファ層であるGa<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>NのXの値を0.5≤X≤1の範囲に特定し、さらに、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる反応容器内でバッファ層も成長させることを特徴とする。バッファ層のXの範囲を0.5≤X≤1の範囲に特定することにより、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、図3に示すように、従来のAlNをバッファ層に使用する窒化ガリウム系化合物半導体よりもFWHMを著しく改善できる。FWHMは結晶性を示すパラメータである。したがって、本発明の方法は、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体とを同一の反応容器内で成長させることに加えて、Xの範囲を0.5≤X≤1に特定することにより、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法にとって最も大切な、結晶性を著しく改善できるという極めて優れた特長を実現する。キャリア濃度と移動度も、結晶性を示すパラメータである。ノンドープの結晶を成長させた場合、キャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良く、また不純物濃度が小さいことを表す。本発明の実施例1で試作された窒化ガリウム系化合物半導体は、図9に示すように、結晶のホール測定において、キャリア濃度が4×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度600cm<sup>2</sup>/V·secという極めて優れた値を示す。この値は、窒化ガリウム系化合物半導体結晶において飛躍的に優れた値である。ちなみに、AlNをバッファ層とする従来の方

法で製作された窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度が約 $90 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ である。本発明の方法で結晶成長させた窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリア濃度が100倍以上、移動度が約7倍も優れている。さらに、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、バッファ層を形成することによって、その上に成長させるMgをドーブしたGa Nエビタキシャル層が、何の処理もなしにp型を示す。これは全く初めてのことであり、本発明の方法で成長させた窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性がいかに優れているかを示すものである。またそのバッファ層上に成長させるSiをドーブしたn型Ga Nも、Al Nをバッファ層としたものに比較して、非常に高いキャリア濃度を示す。さらにまた、従来のAl Nバッファ層に比べて、本発明の方法では、バッファ層を成長させるための条件が緩やかである。すなわち、バッファ層の厚みの広い範囲で、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶性がよい。このため発光素子を形成する際の量産性に優れている。このように本発明の技術を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を利用して、青色発光ダイオードはもちろんのこと、半導体レーザーまで、実用化に向けてその用途は非常に大きいものがある。

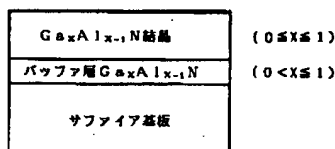
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法によるエビタキシャルウエハの構造を表す概略断面図

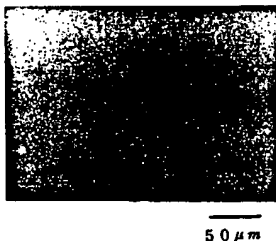
【図2】 従来の結晶成長方法によるエビタキシャルウエハの構造を表す概略断面図

\*

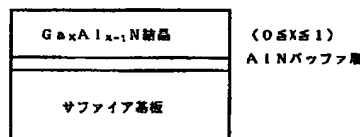
【図1】



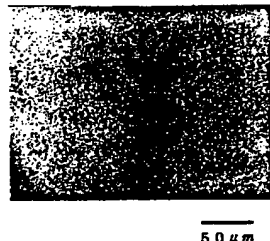
【図5】



【図2】



【図6】



\*【図3】 Ga Nエビタキシャル層のダブルクリスタルX線ロックアップカーブの半値巾(FWHM)と、バッファ層の膜厚との関係を表す図

【図4】 Ga Nエビタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図5】 Ga Nエビタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図6】 Ga Nエビタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

10 【図7】 Ga Nエビタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図8】 本発明に使用した装置の部分概略断面図

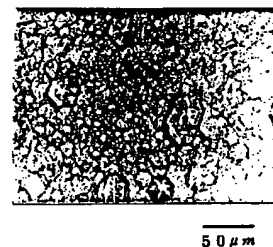
【図9】 本発明の方法によるGa N結晶のホール測定結果による、キャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図

【図10】 従来の方法によるGa N結晶のホール測定結果による、キャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図

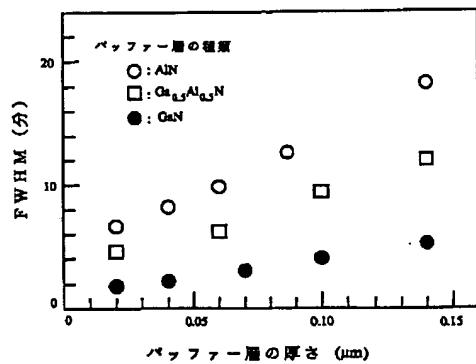
【符号の説明】

- 1…反応容器
- 2…サセプター
- 3…ヒーター
- 4…反応ガス噴射管
- 5…副噴射管
- 6…排気ポンプ
- 7…モーター
- 8…排気管

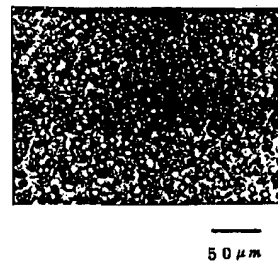
【図4】



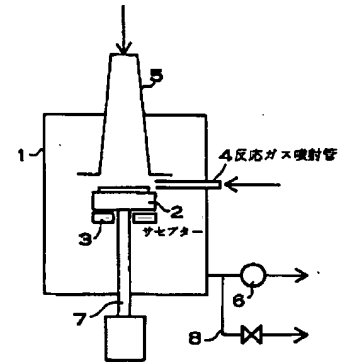
【図3】



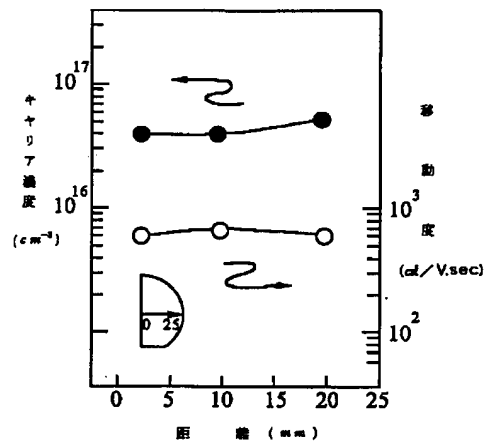
【図7】



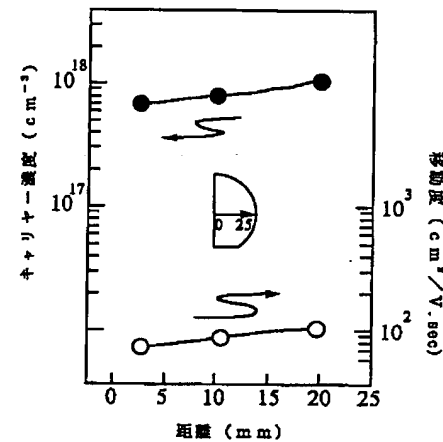
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成13年10月2日(2001. 10. 2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法及び窒化ガリウム系化合物半導体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属化合物気相成長法により、バッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法において、

一般式 $Ga_xAl_{1-x}N$  (但し $0.5 \leq x \leq 1$ の範囲である。)よりなる多結晶のバッファ層を成長させ、次に温度を上げてバッファ層を部分的に単結晶化し、これを種結晶として、キャリア濃度を $2 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18} / cm^2$ とする窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 前記バッファ層を窒化ガリウム系化合物半導体層の上に成長させることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層成長中にSi又はMgをドーピングすることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 前記バッファ層の膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項5】 移動度を $8.5\sim 600\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ とする窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1に記載される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項6】 基板上に有機金属化合物成長方法により成長されたバッファ層と、該バッファ層上に成長された窒化ガリウム系化合物半導体層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体であって、

前記バッファ層は、一般式が $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （但し $0.5\leq X\leq 1$ の範囲である）で示される少なくとも単結晶を有する層であり、

前記窒化ガリウム系化合物半導体層は、キャリア濃度が $2\times 10^{15}\sim 1\times 10^{19}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項7】 前記バッファ層は窒化ガリウム系化合物半導体層の上に形成されている請求項6記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項8】 前記バッファ層の膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 以下である請求項6記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項9】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層は、一般式が $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （ $0.5\leq X\leq 1$ ）で示されるノンドープの層である請求項6乃至請求項8記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項10】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層は、FWHMが1分～5分の範囲である請求項6乃至請求項9記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項11】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層は、移動度が $8.5\sim 600\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である請求項6乃至請求項10記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項12】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層は、Mgがドーパされた一般式が $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （ $0.5\leq X\leq 1$ ）で示される層であって、p型を示すことを特徴とする請求項6乃至請求項8記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【請求項13】 前記窒化ガリウム系化合物半導体層は、Siがドーパされた一般式が $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ （ $0.5\leq X\leq 1$ ）で示される層であって、n型を示すことを特徴とする請求項6乃至請求項8記載の窒化ガリウム系化合物半導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサファイア等の基板上に、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法と窒化ガリウム系化合物半導体に関し、特に結晶性の優れた窒化ガリウム系半導体化合物のエピタキシャル層の成長方法と窒化ガリウム系化合物半導体に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】 最近、窒化ガリウム系化合物半導体、例えば、一般式が $[\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}]$ （但し、 $X$ は $0\leq X\leq 1$ の範囲にある。）の青色発光デバイスが注目されている。窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法（以下、「MOCVD法」という。）がよく知られている。この方法はサファイア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ $900^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGaNエピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V族ガスとしてアンモニアガスとを使用する。

【0003】 このようにして成長させた窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を発光デバイスとして用いるためには、第一に結晶性を向上させることが不可欠である。

【0004】 また、MOCVD法を用いてサファイア基板上に直接成長された、例えばGaN層の表面は、六角ピラミッド状、ないしは六角柱状の成長パターンとなって無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジーの極めて悪い半導体の結晶層を使用して青色発光デバイスを作るとは、非常に歩留が悪く、ほとんど不可能であった。

【0005】 このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にAlNのバッファ層を成長させる方法が提案されている（Appl.Phys.Lett 48,(1986),353、（アプライド フィジックス レターズ 48巻、1986年、353頁）、および特開平2-229476号公報）。この方法は、サファイア基板上に、成長温度 $400\sim 900^\circ\text{C}$ の低温で、膜厚が $100\sim 500$ オングストロームのAlNのバッファ層を設けるものである。この方法によれば、バッファ層であるAlN層上にGaNを成長させることによって、GaN半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を $100\sim 500$ オングストロームと非常に薄い範囲に厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば約 $50\text{mm}\phi$ のサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。したがって、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留よく改善することが困難であり、またその結晶性は未だ実用的な発光ダイオード、半導体レーザ

一等を作るまでには至っておらず、さらなる結晶性の向上が必要であった。

【0007】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、バッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを実用レベルにまで改善し、さらに窒化ガリウム系化合物半導体が安定して、歩留よく成長できるための成長方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、有機金属化合物気相成長法により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法を改良したものである。本発明の方法は、一般式  $Ga_x Al_{1-x} N$  (但し  $0.5 \leq x \leq 1$  の範囲である。) よりなる多結晶のバッファ層を成長させる。次に基板を昇温させてそのバッファ層を部分的に単結晶化し、さらに前記バッファ層の成長温度よりも高温で、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させることを特徴としている。

【0009】さらに、本発明の請求項2の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、前記バッファ層を窒化ガリウム系化合物半導体層の上に成長させている。さらにまた、請求項3の窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は、前記窒化ガリウム系化合物半導体層成長中に Si 又は Mg をドーピングしている。さらにまた、請求項4の窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は、前記バッファ層の膜厚を  $0.2 \mu m$  以下としている。

【0010】前記バッファ層の厚さは、図4～図6に示すように、好ましくは  $0.002 \mu m$  以上、 $0.2 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $0.01 \sim 0.2 \mu m$  の範囲に調整する。その厚さが  $0.002 \mu m$  より薄く、また、 $0.2 \mu m$  より厚いと、バッファ層の上に形成される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面モフォロジーが悪くなる傾向にある。

【0011】また前記バッファ層の成長温度は  $200^\circ C$  以上  $900^\circ C$  以下、好ましくは  $400 \sim 800^\circ C$  の範囲に調整する。 $200^\circ C$  より低いと、バッファ層が形成しにくく、また  $900^\circ C$  より高いと、バッファ層が単結晶となってしまう、後述するバッファ層としての作用を果たさなくなる傾向にある。

【0012】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体は、基板上に有機金属化合物成長方法により成長させたバッファ層と、該バッファ層上に成長させた窒化ガリウム系化合物半導体層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体であって、バッファ層は、一般式が  $Ga_x Al_{1-x} N$  (但し  $0.5 \leq x \leq 1$  の範囲である) で示される少なくとも単結晶を有する層であり、窒化ガリウム系化合物半導体層は、キャリア濃度が  $2 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18} / cm^2$  である。

【0013】

【作用】図1に  $Ga_x Al_{1-x} N$  をバッファ層として、その上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハの構造を表す断面図を示し、図2に AlN をバッファ層として、同じくその上に、同じ結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハの構造を表す断面図を示す。本発明のバッファ層は従来のバッファ層に比べて、厚さの許容範囲が大きいため、歩留よくバッファ層および窒化ガリウム系化合物半導体結晶が成長できる。

【0014】ところで AlN をバッファ層として窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法は、Thin Solid Films.163,(1988),415 (シン ソリッド フィルムズ 163巻、1988年、415頁)、および Appl.Phys.Lett. 48,(1986),353 (アプライド フィジックス レターズ 48巻、1986年、353頁)等に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されているバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。

【0015】低温 (約  $600^\circ C$ ) で成長させる AlN は多結晶層であり、このバッファ層を例えば GaN を成長させるために約  $1000^\circ C$  にまで温度を上げる際、層が部分的に単結晶化する。部分的に単結晶化した部分が、 $1000^\circ C$  で GaN を成長させる時に方位の揃った種結晶となり、その種結晶から GaN 結晶が成長し、均一な GaN 単結晶層が成長できる。バッファ層がないときはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらついた GaN の六角柱の結晶が成長してしまうという内容である。

【0016】本発明のように  $Ga_x Al_{1-x} N$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) をバッファ層として形成した場合を従来の AlN をバッファ層とした場合と比較すると、以下のように考えられる。

【0017】まずバッファ層として、例えば  $x=1$  の GaN を形成する場合を考えると、GaN の融点は  $1100^\circ C$  であり、AlN の融点は  $1700^\circ C$  である。このため  $600^\circ C$  で GaN のバッファ層を形成すると、多結晶のバッファ層が成長する。次にこの多結晶の GaN バッファ層の上に GaN のエピタキシャル層を成長するために  $1000^\circ C$  まで温度を上げると、GaN のバッファ層は部分的に単結晶化し、AlN をバッファ層とした場合と同様に、GaN エピタキシャル層用の種結晶として作用することになる。

【0018】しかも AlN をバッファ層として形成した場合よりも、

① 融点が低いので温度を上昇しているときに容易に単結晶化しやすい。このため、バッファ層の厚さを厚くしても、バッファ層としての効果が期待できる。

② バッファ層が GaN なので、その上に GaN のエピタキシャル層を成長する場合、同一材料の上に同一材料を成長するため結晶性の向上が期待できる。等の利点が

あると考えられる。

【0019】以上のことを確認するため、AlN、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N、Ga<sub>0.5</sub>Nの3種類のバッファ層を600℃でそれぞれサファイア基板上に形成し、その上に1000℃でGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を4μmの厚さで成長させた場合の、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層のダブルクリスタルX線ロックアップの半値巾(FWHM: full width at half-maximum)とバッファ層の膜厚との関係を求めた図を図3に表す。FWHMは小さいほど結晶性がよい。

【0020】図3に示すように、Ga<sub>0.5</sub>N、およびGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nのバッファ層としたものは、広いバッファ層の膜厚範囲で結晶性がよく、従来のAlNのバッファ層に比較して極めて優れた特性を示している。

【0021】図4～図7に、サファイア基板上に形成するGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層の膜厚を変え、さらにその上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を4μm成長させた場合の、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の表面の結晶構造を表す顕微鏡写真図を示す。図4から図7まで順に、バッファ層厚さは0.002μm、0.07μm、0.20μm、0μm(バッファ層無し)である。

【0022】これらの図を見ても分かるように、バッファ層がない場合は、図7が示すように表面に六角柱状の結晶が現れる。バッファ層を形成する際の条件にもよるが、バッファ層を形成するにしたがって表面が鏡面均一になる傾向がある。しかしバッファ層が厚すぎると、表面の状態(表面モフォロジー)が悪くなる傾向にある。したがって好ましいバッファ層の厚さは0.01μmから0.2μmの間である。

【0023】また本発明の結晶成長方法によるバッファ層は、サファイア基板上だけでなく窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を有する層であれば、どの層に形成してもよい。例えばn型Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の上に、p型不純物であるMgがドーピングされたp型Ga<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を形成したい場合、前記n型Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の上にバッファ層を形成し、そのバッファ層の上にp型Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させることもできる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガスの種類、使用材料等を下記のものに特定するものではない。この発明の成長方法は、特許請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0025】図8に示す装置を用いて窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長を行った。【実施例1】下記の工程でサファイア基板にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を4μmの膜厚で成長させた。

- ① 洗浄された2インチφのサファイア基板をサセプター2の上に載せる。
  - ② ステンレス製の反応容器1内の空気を、排気ポンプ6で排気した後、さらに内部をH<sub>2</sub>で置換する。
  - ③ その後、H<sub>2</sub>ガスを反応ガス噴射管4と、反応容器1上部の副噴射管5とから、反応容器1内に供給しながら、サセプター2をヒーター3によって1060℃まで加熱する。
  - ④ この状態を10分間保持し、サファイア基板表面の酸化膜を除去する。
  - ⑤ 次にサセプター2の温度を500℃まで下げて、温度が安定するまで静置する。
  - ⑥ 続いて副噴射管5からH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを供給し、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスの混合ガスを供給する。副噴射管5から供給するH<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスの流量はそれぞれ10リットル/分、反応ガス噴射管4から供給するアンモニアガスの流量は4リットル/分、H<sub>2</sub>ガスの流量は1リットル/分とし、この状態でサセプター2の温度が500℃に安定するまで待つ。
  - ⑦ その後、バッファ層を形成するため、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMG(トリメチルガリウム)ガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分で1分間流す。
  - ⑧ 次にTMGガスのみを止めて、バッファ層の成長を止める。ここで膜厚0.02μmのバッファ層が形成できる。さらに他のガスを流しながらサセプター2の温度を1000℃まで上昇させる。
  - ⑨ サセプター2の温度が1020℃まで上昇した後、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMGガスを5.4×10<sup>-5</sup>モル/分の流量で60分間供給して、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を、4.0μmの膜厚で成長させる。
- この間、副噴射管5から常にH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>ガスを前述の条件で供給し続け、反応ガスで反応容器内が汚染されないようにしている。またサセプター2は均一に結晶が成長するように、モーター7で5rpmで回転させる。なお当然のことではあるが、ガスを供給している間、排気ポンプ6の配管と分岐した排気管8から、供給しているガスを外部へ放出している。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層、その上に4μmのGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。
- 【0026】【比較例1】⑦のバッファ層を形成する工程において、AlNのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にして、AlNバッファ層の上に4μmのGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。なおAlNバッファ層を形成する際、⑦において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMA(トリメチルアルミニウム)を2.7×10<sup>-5</sup>モル/分で1分間流した。

【0027】成長後ホール測定を室温で行い、本発明によるGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層と、比較例1によるGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層の、キャリア濃度と移動度とをそれぞれ求め、その結果によるキャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図を、図9および図10に示す。本発明は図9、比較例は図10、キャリア濃度は●、移動度は○で示している。

【0028】ノンドープの結晶を成長させた場合は、キャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良く、また不純物濃度が小さいことを表す。

【0029】本発明によるGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>は、図9に示すようにキャリア濃度が $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度が $600 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と非常によい値を示す。一方、Al<sub>0.1</sub>Nをバッファ層とした比較例1は、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、および移動度が約 $90 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

【0030】【実施例2】⑦のバッファ層を形成する工程において、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nのバッファ層を、0.02 μmの膜厚で形成して、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体とを同一組成としない以外は、実施例1と同様にして、バッファ層の上にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長した。なおバッファ層を形成する際、反応ガス噴射管4からアンモニアガスと、H<sub>2</sub>ガスに加えて、TMGを $2.7 \times 10^{-5}$  モル/分、TMAを $2.7 \times 10^{-5}$  モル/分でそれぞれ0.5分間流した。このGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層も図3に示すように、優れたX線ロックアップカーブを示し、また顕微鏡観察による表面モフォロジーは実施例1と同等、キャリア濃度および移動度は、実施例1と比較例1との中間に位置するものであった。

【0031】【実施例3】⑧においてバッファ層の成長温度を600℃とし、⑦のガス流時間を2.5分間に変えて、バッファ層の膜厚を0.05 μmとする他は、実施例1と同様にして、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長した。このGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロックアップカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0032】【実施例4】⑨においてバッファ層の成長温度を800℃とする他は、実施例1と同様にして、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長した。このGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロックアップカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0033】【実施例5】⑩のバッファ層を形成する工程において、実施例2と同様の条件で、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nのバッファ層を0.02 μmの膜厚で形成し、⑩において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMAガスを $2.7 \times 10^{-5}$  モル/分、TMGガスを $2.7 \times 10^{-5}$  モル/分の流量で60分間供給して、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nエビタキ

シャル層を4.0 μmの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして、サファイア基板上に、膜厚0.02 μmのGa<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nバッファ層と、その上に4 μmのGa<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nエビタキシャル層を成長させた。このGa<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>Nエビタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であった。

【0034】【実施例6】⑪において、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガス、およびTMGガスに加えて、Cp<sub>2</sub>Mg（ビスシクロペンタジエニルマグネシウム）ガスを流しながら、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層にp型の不純物であるMgをドーピングして、p型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を4.0 μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02 μmのGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>バッファ層、その上にMgを $10^{20} / \text{cm}^3$  ドーピングした膜厚4.0 μmのp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長させた。このp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度 $2.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度 $9.4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と窒化ガリウム系化合物半導体では、初めてp型特性を示した。このことは、このエビタキシャル層の結晶性が非常に優れていることを示している。

【0035】【実施例7】実施例1で得た膜厚4 μmのGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層の上に、実施例6と同様にして、膜厚0.02 μmのGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>バッファ層、その上にMgを $10^{20} / \text{cm}^3$  ドーピングした膜厚4.0 μmのp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長させた。このp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度 $3.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度 $8.5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と同じくp型特性を示した。

【0036】【実施例8】⑫において、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガス、およびTMGガスに加えて、シラン（SiH<sub>4</sub>）ガスを流しながら、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層にn型の不純物であるSiをドーピングして、4.0 μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02 μmのGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>バッファ層、その上に、Siを約 $10^{20} / \text{cm}^3$  ドーピングした膜厚4 μmのn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長させた。このn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度 $1.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ と非常に高いキャリア濃度を示した。

【0037】【比較例2】Al<sub>0.1</sub>Nのバッファ層を0.02 μmの膜厚で形成する以外は、実施例8と同様にSiをドーピングして、サファイア基板上に形成したAl<sub>0.1</sub>Nバッファ層の上に、さらに4 μmのn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層を成長させた。このn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エビタキシャル層は、キャリア濃度が $5.0 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であり、比較例1程のキャリア濃度は得られず、不純物により補償されて低くなっていると考えられる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>



N ( $0.5 \leq X \leq 1$ ) をバッファ層に形成することによって、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が、飛躍的に向上する。特に、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、バッファ層である  $Ga_xAl_{1-x}N$  の  $X$  の値を  $0.5 \leq X \leq 1$  の範囲に特定し、さらに、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる反応容器内でバッファ層も成長させることを特徴とする。バッファ層の  $X$  の範囲を  $0.5 \leq X \leq 1$  の範囲に特定することにより、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、図3に示すように、従来の  $AlN$  をバッファ層に使用する窒化ガリウム系化合物半導体よりも FWHM を著しく改善できる。FWHM は結晶性を示すパラメータである。したがって、本発明の方法は、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体とを同一の反応容器内で成長させることに加えて、 $X$  の範囲を  $0.5 \leq X \leq 1$  に特定することにより、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法にとって最も大切な、結晶性を著しく改善できるという極めて優れた特長を実現する。キャリア濃度と移動度も、結晶性を示すパラメータである。ノンドープの結晶を成長させた場合、キャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良く、また不純物濃度が小さいことを表す。本発明の実施例1で試作された窒化ガリウム系化合物半導体は、図9に示すように、結晶のホール測定において、キャリア濃度が  $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度  $600 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  という極めて優れた値を示す。この値は、窒化ガリウム系化合物半導体結晶において飛躍的に優れた値である。ちなみに、 $AlN$  をバッファ層とする従来の方法で製作された窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリア濃度が  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、移動度が約  $90 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$  である。本発明の方法で結晶成長させた窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリア濃度が100倍以上、移動度が約7倍も優れている。さらに、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、バッファ層を形成することによって、その上に成長させる  $Mg$  をドープした  $GaN$  エピタキシャル層が、何の処理もなしに  $p$  型を示す。これは全く初めてのことであり、本発明の方法で成長させた窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性がいかに優れているかを示すものである。またそのバッファ層上に成長させる  $Si$  をドープした  $n$  型  $GaN$  も、 $AlN$  をバッファ層としたものに比較して、非常に高いキャリア濃度を示す。さらにまた、従来の  $AlN$  バッファ層

に比べて、本発明の方法では、バッファ層を成長させるための条件が緩やかである。すなわち、バッファ層の厚みの広い範囲で、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶性がよい。このため発光素子を形成する際の量産性に優れている。このように本発明の技術を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を利用して、青色発光ダイオードはもちろんのこと、半導体レーザーまで、実用化に向けてその用途は非常に大きいものがある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハの構造を表す概略断面図

【図2】 従来の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハの構造を表す概略断面図

【図3】  $GaN$  エピタキシャル層のダブルクリスタル  $X$  線ロックアップカーブの半値巾 (FWHM) と、バッファ層の膜厚との関係を表す図

【図4】  $GaN$  エピタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図5】  $GaN$  エピタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図6】  $GaN$  エピタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図7】  $GaN$  エピタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図8】 本発明に使用した装置の部分概略断面図

【図9】 本発明の方法による  $GaN$  結晶のホール測定結果による、キャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図

【図10】 従来の方法による  $GaN$  結晶のホール測定結果による、キャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図

#### 【符号の説明】

- 1…反応容器
- 2…サセプター
- 3…ヒーター
- 4…反応ガス噴射管
- 5…副噴射管
- 6…排気ポンプ
- 7…モーター
- 8…排気管

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G077 AA03 AB01 BE11 BE15 DB08  
EF03 TB05 TC13 TC16  
5F041 AA40 CA34 CA40 CA46 CA65  
5F045 AA04 AB14 AB17 AC08 AC12  
AD08 AD14 AF09 BB12 CA10  
CA12 DA53  
5F073 CA07 CB05 CB07 DA05 DA35  
EA29